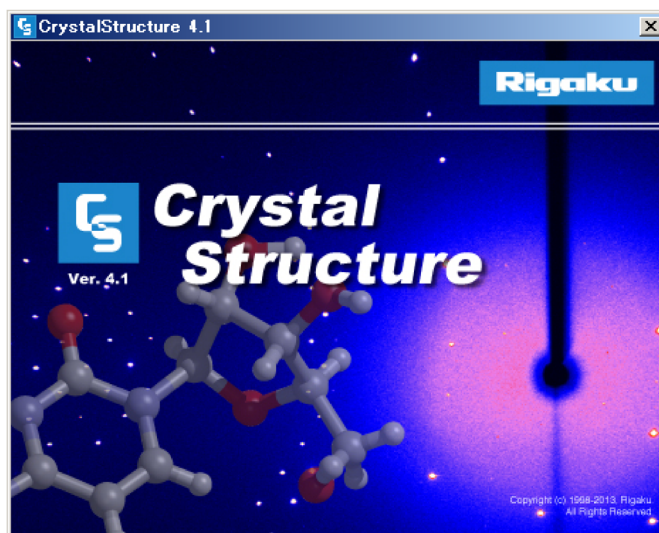


構造解析プログラムパッケージ CrystalStructure™ 4.1



1. はじめに

CrystalStructureは、空間群決定からCIFファイルの作成まで、単結晶X線構造解析に必要なすべての作業を行うことができる、低分子構造解析用ソフトウェアパッケージです。

CrystalStructureにはメイン画面上にメニューバーとツールバーが備わっており（図1）、必要な操作をプルダウンメニューやアイコンから実行することが可能です。最大の特長はフローバーで、構造解析に必要な段階が手順どおりに並んでいるため、上から順に実行していくだけで最終結果までたどり着くことができます。

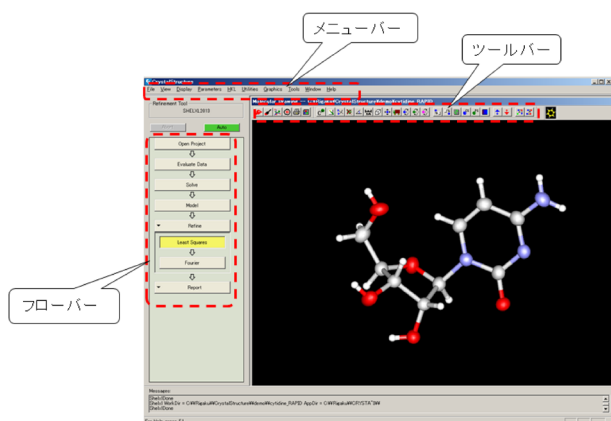


図1. CrystalStructure メインウィンドウ。

本稿では2014年6月9日にリリースされた、CrystalStructure 4.1の新機能について紹介いたします。

2. 空間群決定プログラム XPlain

旧バージョンから装備されている空間群決定プログラムProcessは、あらかじめ決められた閾値に基づいて対称心の有無や消滅則を判断し、自動で空間群を決定します。しかしながら、消滅則の判断状況、それに基づく空間群決定の過程は、出力されるテキストファイルを見て確認するしかありませんでした（図2）。

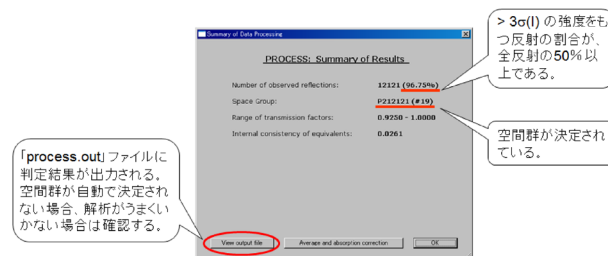


図2. Processの結果表示。

CrystalStructure 4.1から新たに加わった空間群決定プログラムXPlainでは、空間群決定に至る各ステップを確認しながら進むことができます（図3）。各ステップで表示される結果は、可能性が高い順にランク付けされています。XPlainの有効性は、このように他の候補も表示されている点です。たとえば複数の空間群の

中から1つの空間群を選択せざるを得ない場合でも、空間群の違いにより最終構造に到達できない可能性があることを、念頭に置きながら進むことができるのです。解析に行き詰まった時は、ランクが次点の空間群を選択して構造解析を試すことになります。以下各ステップを順に紹介します。

格子を選択するステップでは、禁制反射に矛盾がない場合は緑、明らかに矛盾している場合は赤、両者の境界上である場合は黄色で表示されます。適切な選択肢は視覚的にも明らかです。図3では単純格子のみが各項目で緑になっており、他の可能性は低いことがわかります。

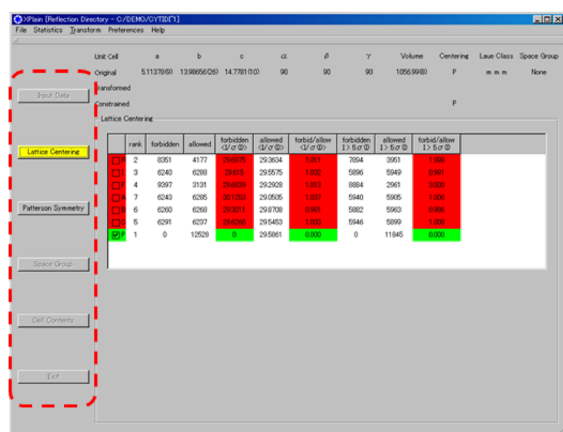


図3. XPlainのダイアログボックス。

格子を含めた回折対称である、パターン対称を選択するステップを図4に示します。格子の形状から可能なすべての点群が、等価な反射の一致度を示す R_{meas} と共に表示されます。通常 R_{meas} は10%以下になります。下記の例ではどの回折対称も同様な R_{meas} になっていますが、最も対称性が高い $Pmmm$ がデフォルトで選ばれています。

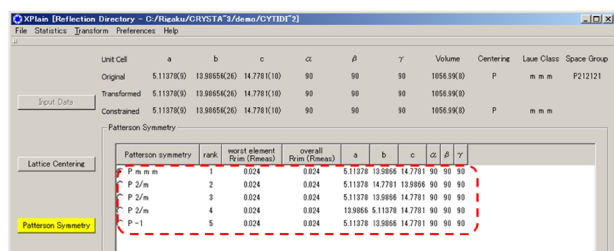


図4. パターン対称の結果。

空間群を選択するステップでは、ダイアログの上部に格子が表示されます(図5)。選択した空間群に応じて格子が自動的に標準セッティングに変換されます。もとの格子も示されていますので、格子がどのように変換されたかもひと目で確認できるようになっています。

格子の値の下に $|E^2-1|$ の値が記載されています。この値は対称心の有無の判定に用いられますが、Merohedral Twinを見破る1つの判断指標としても有用です。対称中心を持つ構造と持たない構造に対する

$|E^2-1|$ の理論値は、それぞれ0.968と0.736となります。ところがMerohedral twinが存在すると、反射の重なりにより強度が平均化され強度のばらつきが抑制されるため、 $|E^2-1|$ の値が小さくなるからです。したがって $|E^2-1|$ の値が理論値よりも有意に小さい場合には、Merohedral twinの存在を疑う必要があります。XPlainを利用すると、空間群の決定という解析の初期段階でMerohedral twinの有無がある程度判断できることになります。

また「対称心のない空間群だけを表示する」、および「すべての結果を表示する」というチェックボックスも用意されています。状況に応じて可能性な空間群を限定したり、選択肢を広げたりすることが可能です。

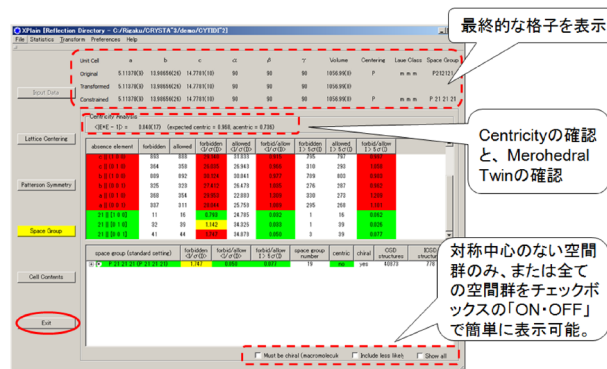


図5. 最終結果画面。

3. 初期位相の決定

CrystalStructureには、直接法、パターン法、チャージフリップ法などの複数のプログラムが、標準で装備されています。CrystalStructure 4.1では、標準プログラムとして新たにSIR2011を採用しました。標準プログラムの他にも直接法プログラムのインターフェイスが多数備えられています。プログラムを入手し、特定のディレクトリに格納すれば利用可能となります。図6にCrystalStructureがインターフェイスを備えている直接法プログラムを示します。オプションプログラムSHELXS/SHELXD 2013にも対応しています。基本的には、最新のプログラムほど計算エンジンが改良され、これまで困難であった複雑な構造の位相決定も可能になってきています。しかしながらプログラムごとに特長があるので、できるだけ多くのプログラムを用意することが、初期構造決定の成功率の向上につながります。

SIR2011 SIR88、92 SAPI90、91 SYSTEM90 MULTAN88	SIR97、2002、2004、2008 SHELXS86、97、2013 SHELXD97、2013 LODEM SuperFlip
---	--

オプション

図6. CrystalStructure 対応済みの位相決定用プログラム一覧。

4. SHELX 2013 への対応

精密化のステップでは、SHELX 2013 対応のインターフェイスを新たに追加しました。SHELX 2013 には、SHELX 97 にはない新たなコマンドが追加されています。その他下記の機能が追加されています。

- 1) 絶対構造の評価の改善
- 2) 中性子回折データへの対応
- 3) マルチプロセッサへの対応による高速化

また、IUCr 推奨の CIF の表記にも対応しています。近年、SHELXL から出力される .res ファイルや .fcf ファイルの内容も CIF 内に記載することを求めるジャーナルが多くなっています。SHELX 2013 では精密化後に出力される CIF に、これらのファイルの内容が自動的に挿入されるように改善されています。CrystalStructure 4.1 は、さらに必要な情報（結晶情報、空間群、装置情報など）を付け加えて、論文投稿に適した CIF を出力します。

5. PLATON へのアクセス強化

解析の際に良く使用されている結晶学プログラムパッケージ PLATON¹⁾ へのアクセスも強化しました。PLATON には多彩な計算モジュールが備えられており、空間群の決定から CIF の出力まで幅広い機能が用意されています。今回 CrystalStructure 4.1 では、以下の 2 つの PLATON のモジュールが直接起動できるようになりました。

1 つ目のモジュールは SQUEEZE²⁾ で、分子モデルの割り当てが不可能な局在化していない溶媒分子に起因する残存電子密度を抑制する機能です。結晶構造中に大きな空隙があり、溶媒分子の disorder が強く精密化できないなどの、明確な理由がある場合に使用することが推奨されています。

2 つ目は TwinRotMat モジュールで、Merohedral Twin の判定と Twin law を算出します。Merohedral Twin がある構造では、測定された回折強度 I_{obs} がモデルから計算された強度 I_{calc} よりも、有意な数の反射について大きくなるという事実に基づいています。したがって入力ファイルとして、shelxl.fcf などの Fo-Fc ファイル、もしくは回折強度ファイルと .ins などの座標ファイルが必要となります。

以下に各プログラムの使用例を示します。

5.1. SQUEEZE プログラムの使用例

図 7(a) で示した構造はホスト分子の解析がほとんど終了した段階ですが、赤い円で示した部分に比較的高い残存電子密度が見受けられます。結晶化条件から、溶媒のエタノール分子が disorder していると予測されますが、合理的なモデルが構築できそうにありません。このような場合、Tools プルダウンの PLATON から SQUEEZE を選択し実行します。SQUEEZE から出力された反射ファイルに対して精密化を行うと、図

7(a) で観測されていた残存電子が図 7(b) のように抑制されます。SQUEEZE は特に溶媒を包接しやすい MOF (Metal Organic Framework) 結晶などで、よく利用されています。

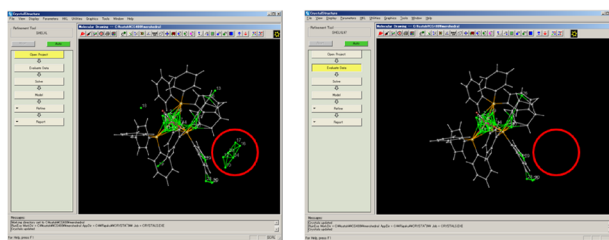


図 7. SQUEEZE プログラムの使用前 (a) と使用後 (b) の精密化の結果。

5.2. TwinRotMat プログラムの使用例

TwinRotMat は Merohedral twin が見つかったと、異なるドメイン間の関係を規定するマトリックス Twin law を表示し、見つからない場合は “No Twin Law Detected” と表示します (図 8)。Twin law が見つかった場合、精密化プログラムにマトリックスを入力して精密化を行い、R 値の改善があるかを検討します。

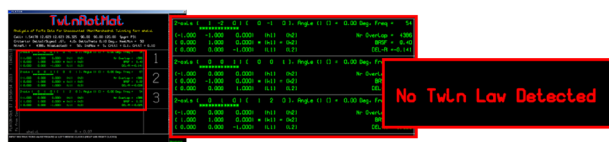


図 8. TwinRotMat の結果。

TwinRotMat の使用例を示します。図 9 は直接法により、重原子および重原子まわりの部分構造が得られた段階です³⁾。残りの部分構造を探すために差フーリエ合成を行いました。合理的な構造を構築するにふさわしい電子密度ピークは得られませんでした。XPlain や直接法 SIR2004 の出力ファイルで $|E^2 - 1|$ の値を確認したところ、この構造の $|E^2 - 1|$ の値は 0.527 であり、acentric の理論値 0.736 よりも有意に小さくなっていました (図 10)。そこで TwinRotMat を実行したところ、Merohedral Twin の存在が示唆され、Twin law が出力されました。

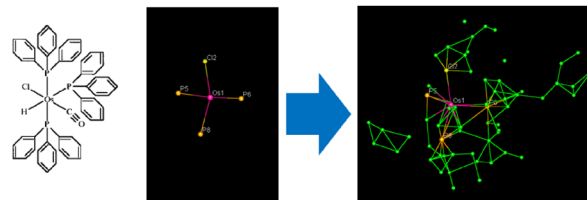


図 9. 通常の差フーリエ合成結果。

	all data	acentric	centric	hypercentric	
mod(E)	0.940	0.886	0.798	0.718	*
E**2	1.000	1.000	1.000	1.000	
.....					
mod(E**2-1)	0.527	0.736	0.968	1.145	*

図 10. SIR2004.out ファイルの結果。

図11は図8の構造に対して、Twin lawを適用前と適用後の結果を示しています。Twin law適用前のR1は25%程度で、これ以上の構造の拡張は不可能でした。これに対しTwin law適用後では、配位子 PPh_3 のフェニル基Phの特徴的な6員環構造がはっきりと確認できます。R1も15%程度まで改善されました。Cl原子の割り当てが間違いだったことも見いだされ、結果最終構造にたどり着くことができました。

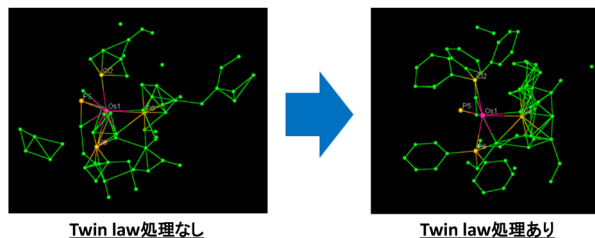


図11. Twin処理前と処理後の結果の比較.

6. おわりに

CrystalStructure 4.1には、新たな空間群の決定プログラムXPlain、位相決定プログラムSIR2011用インターフェイス、精密化プログラムSHLELXL2013用インターフェイスが加わりました。PLATONのSQUEEZEモジュールとTwinRotMatモジュールとの連携も強化されています。これらのプログラムは、いずれも困難な構造解析に非常に有効です。CrystalStructure 4.1の導入により、これまであきらめていた構造も解析できる可能性が高まります。

参考文献

- (1) A. L. Spek: *J. Appl. Cryst.*, **36** (2003), 7–13.
- (2) P. v.d. Sluis and A. L. Spek: *Acta Cryst.*, **A46** (1990), 194–201.
- (3) R. Herbst-Irmer and G. M. Sheldrick: *Acta Cryst.*, **B54** (1998), 443–449.